

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-306673

(43)Date of publication of application : 02.11.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/14

C08G 61/00

C08L 57/00

C09K 11/06

H05B 33/22

(21)Application number : 11-113895

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 21.04.1999

(72)Inventor : DOI HIDEJI  
NOGUCHI MASANOBU

## (54) HIGH POLYMER LUMINESCENT ELEMENT

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a LED driven at a low voltage with high efficiency by containing respective one or more kinds of specific first and second repeating units in a luminescent layer, setting respective ratios of the first and second repeating units to total repeating units to be specific values, and containing high polymer phosphor with a specific number-average molecular weight of polystyrene conversion.

**SOLUTION:** A luminescent layer contains respective one or more kinds of repeating units represented

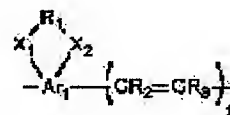
respectively by formula I and formula II, ratio of the repeating units represented by formula I to total repeating units is more than 50 mol% and less than 99.9 mol%, ratio of the repeating units represented by formula II to total repeating units is more than 0.1 mol% and less than 50 mol%, and it is a luminescent element containing high molecular phosphor with 103-108 number-average molecular weight of polystyrene conversion. In the

formula I, Ar1 is an arylene group or a heterocyclic

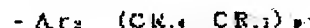
compound group; X1 and X2 are O, S, an alkylene group, or a heterocyclic compound group; R1

is a group similar to X1; R2 and R3 are hydrogen, an alkyl group, or a heterocyclic compound,

and n is 0 or 1. In the formula II, Ar2 is a group similar to Ar1; R14 and R15 are groups similar to R1; and m is 0 or 1.



I



II

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

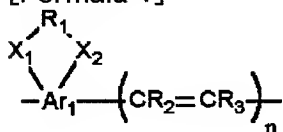
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] In a polymers light emitting device which has a luminous layer in inter-electrode [ which consists of the anode and the negative pole of a couple transparent / at least one side / or translucent ], This luminous layer includes one or more kinds of repeating units shown with a following formula (1) and a following formula (2), respectively, And a repeating unit shown with a following formula (1) is less than more than 50 mol %99.9 mol % of all the repeating units, A polymers light emitting device which a repeating unit shown with a following formula (2) is less than more than 0.1 mol %50 mol % of all the repeating units, and is characterized by a number average molecular weight of polystyrene conversion containing a polymeric fluorescent substance which are  $10^3 - 10^8$ .

## [Formula 1]



..... (1)

[Ar<sub>1</sub> is a heterocyclic compound group with which the number of the carbon atoms contained in the allylene group or principal chain part which the number of the carbon atoms contained in a principal chain part becomes from 6-60 consists of 4-60 among a formula. This Ar<sub>1</sub> here as substituents other than X<sub>1</sub>-R<sub>1</sub>-X<sub>2</sub>. The alkyl group of the carbon numbers 1-20, an alkoxy group, an alkylthio group, the aryl group of the alkyl silyl group; carbon numbers 6-60, and the heterocyclic compound group of the aryloxy group; carbon numbers 4-60; it may have one or more bases chosen from the group which consists of an aryl ethenyl group of the carbon numbers 8-60. X<sub>1</sub> and X<sub>2</sub> are O, S, and Se independently, respectively, [Formula 2]



## \*\* [Formula 3]



## \*\* [Formula 4]

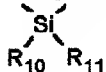


\*\* [Formula 5]- The basis chosen from the group which consists of CR<sub>7</sub>=CR<sub>8</sub>-, the allylene group of the carbon numbers 1-20, an allylene group of the carbon numbers 6-60, and a divalent heterocyclic compound group of the carbon numbers 4-60 is shown. X<sub>1</sub> and X<sub>2</sub> are combined

with two carbon atoms in  $Ar_1$ , respectively, and these two carbon atoms adjoin mutually, or have sandwiched one carbon atom in between.  $R_1$  is O, S, and Se.[Formula 6]



\*\* [Formula 7]

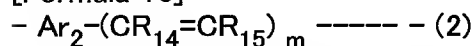


\*\* [Formula 8]



\*\* [Formula 9]— The basis which connected one or more bases chosen from the group which consists of  $CR_{12}=CR_{13}$ —, the alkylene group of the carbon numbers 1–20, an allylene group of the carbon numbers 6–60, and a divalent heterocyclic compound group of the carbon numbers 4–60 is shown. However, in  $X_1-R_1-X_2$ , two or more hetero atoms other than a carbon atom do not connect continuously.  $R_2$  and  $R_3$  show the basis chosen from the group which consists of hydrogen, the alkyl group of the carbon numbers 1–20, the aryl group of the carbon numbers 6–60, a heterocyclic compound group of the carbon numbers 4–60, and a cyano group independently, respectively.  $R_4 - R_{13}$  show the basis chosen from the group which consists of hydrogen, the alkyl group of the carbon numbers 1–20, an aryl group of the carbon numbers 6–60, and a heterocyclic compound group of the carbon numbers 4–60 independently, respectively.  $n$  is 0 or 1. ]

[Formula 10]



[ $Ar_2$  is a divalent heterocyclic compound group with which the number of the carbon atoms contained in the allylene group or principal chain part which the number of the carbon atoms contained in a principal chain part becomes from 6–60 consists of 4–60 here.  $Ar_2$  does not have a substituent shown by  $X_1-R_1-X_2$  of a formula (1).  $R_{14}$  and  $R_{15}$  show independently the basis chosen from the group which consists of hydrogen, the alkyl group of the carbon numbers 1–20, the aryl group of the carbon numbers 6–60, a heterocyclic compound group of the carbon numbers 4–60, and a cyano group, respectively.  $m$  is 0 or 1. ]

[Claim 2]The polymers light emitting device according to claim 1 providing a layer which adjoins this electrode and consists of conductive polymers between at least one electrode and a luminous layer.

[Claim 3]The polymers light emitting device according to claim 1 having adjoined this electrode and providing an insulating layer of 2 nm or less of thickness between at least one electrode and a luminous layer.

[Claim 4]The polymers light emitting device according to any one of claims 1 to 3 providing an electron transport layer between the negative pole and a luminous layer.

[Claim 5]The polymers light emitting device according to any one of claims 1 to 3 providing an electron hole transporting bed between the anode and a luminous layer.

[Claim 6]The polymers light emitting device according to any one of claims 1 to 3 providing an electron hole transporting bed between an electron transport layer, and the anode and a luminous layer between the negative pole and a luminous layer.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the polymers light emitting device (it may be hereafter called polymers LED.) which has a luminous layer containing a polymeric fluorescent substance.

[0002]

[Description of the Prior Art]Although the inorganic electroluminescent element (it may be hereafter called an inorganic EL element.) using the inorganic fluorescent substance as a luminescent material was used for displays, such as a source of sheet-like light as a back light, and a flat-panel display, for example, it needed exchange of high tension for making light emit.

[0003]In recent years, organic fluorescent dye is made into a luminous layer, and the organic electroluminescence element (it may be called an organic EL device below.) which has the two-layer structure which laminated this and the organic charge transport compound used for the photo conductor of electro photography, etc. is reported (JP,59-194393,A). Since an organic EL device has the feature that luminescence of many colors is obtained easily in addition to a low voltage drive and high-intensity, compared with an inorganic EL element, many trials are reported about element structure, organic fluorescent dye, and an organic charge transport compound. [L with a Japanese journal OBU applied physics (Jpn.J.Appl.Phys.) of volume [ 27th ] 269 pages (1988)] \*\*[The 65th volume of journal OBU applied physics (J. Appl.Phys.), 3610 pages (1989)] .

[0004]Apart from the organic EL device using a low-molecular organic compound, about polymers LED using the luminescent material of the amount of polymers mainly. WO No. 9013148 public presentation specification, JP,3-244630,A, applied physics Letters (Appl.Phys.Lett.) -- the 58th volume, It is proposed at 1982 pages (1991) etc., and in the example of WO No. 9013148 public presentation specification. A soluble precursor is formed on an electrode and the poly (p-phenylenevinylene) thin film changed into conjugated system polymers being obtained and the element using it are indicated by heat-treating.

[0005]The conjugated system polymers in which itself has the feature that it is meltable to a solvent and heat treatment is unnecessary are illustrated by JP,3-244630,A. applied physics Letters (Appl.Phys.Lett.) -- polymers LED created also to the 58th volume and 1982 pages (1991) using a high polymer luminescent material and it meltable to a solvent is indicated.

[0006]It is thought that polymers LED is advantageous to large-area-izing or low-cost-izing, and the membranous mechanical strength is also excellent as compared with the case where a low molecule fluorescent substance is vapor-deposited since it is polymers since it can produce an organic layer easily by spreading.

[0007]As a polymeric fluorescent substance used for these polymers LED, conventionally, Besides the above-mentioned poly (p-phenylenevinylene), he is Polyful Oren (the 30th volume of Japanese journal OBU applied physics (Jpn.J.Appl.Phys.)). L1941 page (1991), a poly para-phenylene derivative (the 4th volume of advanced MATERIARUZU (Adv.Mater.), 36 pages (1992)), etc. are reported.

[0008]Thus, in polymers LED, the polymer material with which solubility was good, and was

excellent in membrane formation nature, and a luminescent characteristic or the charge transport characteristic was excellent was called for.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is to provide the low voltage and polymers LED which it is efficient and can be driven using the polymeric fluorescent substance which was excellent in membrane formation nature, and was excellent in the luminescent characteristic.

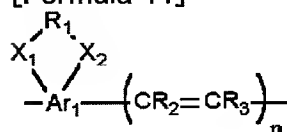
[0010]

[Means for Solving the Problem]As a result of seeing such a situation and examining it wholeheartedly, by using a polymeric fluorescent substance which has a specific repeating unit, this invention persons found out that low-voltage and polymers LED which it is efficient and can be driven was obtained, and resulted in this invention.

[0011]Namely, in a polymers light emitting device which has a luminous layer in inter-electrode [ which consists of the anode and the negative pole of a couple that at least one side of this invention is transparent or translucent ], This luminous layer includes one or more kinds of repeating units shown with a following formula (1) and a following formula (2), respectively, And a repeating unit shown with a following formula (1) is less than more than 50 mol %99.9 mol % of all the repeating units, and a number average molecular weight of polystyrene conversion is applied to polymers LED containing a polymeric fluorescent substance which are  $10^3 - 10^8$ .

[0012]

[Formula 11]



..... (1)

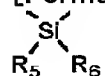
[Ar<sub>1</sub> is a heterocyclic compound group with which the number of the carbon atoms contained in the allylene group or principal chain part which the number of the carbon atoms contained in a principal chain part becomes from 6-60 consists of 4-60 among a formula. This Ar<sub>1</sub> here as substituents other than X<sub>1</sub>-R<sub>1</sub>-X<sub>2</sub>. The alkyl group of the carbon numbers 1-20, an alkoxy group, an alkylthio group, the aryl group of the alkyl silyl group; carbon numbers 6-60, and the heterocyclic compound group of the aryloxy group; carbon numbers 4-60; it may have one or more bases chosen from the group which consists of an aryl ethenyl group of the carbon numbers 8-60. X<sub>1</sub> and X<sub>2</sub> are O, S, and Se independently, respectively, [0013]

[Formula 12]



\*\* [0014]

[Formula 13]



\*\* [0015]

[Formula 14]



\*\* [0016]

[Formula 15]- The basis chosen from the group which consists of CR<sub>7</sub>=CR<sub>8</sub>-, the alkylene group of the carbon numbers 1-20, an allylene group of the carbon numbers 6-60, or a divalent

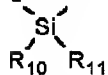
heterocyclic compound group of the carbon numbers 4-60 is shown.  $X_1$  and  $X_2$  are combined with two carbon atoms in  $Ar_1$ , respectively, and these two carbon atoms adjoin mutually, or have sandwiched one carbon atom in between.  $R_1$ , O, S, Se, [0017]

[Formula 16]



\*\* [0018]

[Formula 17]



\*\* [0019]

[Formula 18]

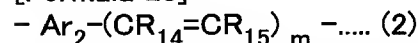


\*\* [0020]

[Formula 19]— The basis which connected one or more bases chosen from the group which consists of  $CR_{12}=CR_{13}-$ , the alkylene group of the carbon numbers 1-20, an allylene group of the carbon numbers 6-60, or a divalent heterocyclic compound group of the carbon numbers 4-60 is shown. However, in  $X_1-R_1-X_2$ , two or more hetero atoms other than a carbon atom do not connect continuously.  $R_2$  and  $R_3$  show the basis chosen from the group which consists of hydrogen, the alkyl group of the carbon numbers 1-20, the aryl group of the carbon numbers 6-60, a heterocyclic compound group of the carbon numbers 4-60, and a cyano group independently, respectively.  $R_4 - R_{13}$  show the basis chosen from the group which consists of hydrogen, the alkyl group of the carbon numbers 1-20, an aryl group of the carbon numbers 6-60, and a heterocyclic compound group of the carbon numbers 4-60 independently, respectively.  $n$  is 0 or 1. ]

[0021]

[Formula 20]



[ $Ar_2$  is a divalent heterocyclic compound group with which the number of the carbon atoms contained in the allylene group or principal chain part which the number of the carbon atoms contained in a principal chain part becomes from 6-60 consists of 4-60 here.  $Ar_2$  does not have a substituent shown by  $X_1-R_1-X_2$  of a formula (1).  $R_{14}$  and  $R_{15}$  show independently the basis chosen from the group which consists of hydrogen, the alkyl group of the carbon numbers 1-20, the aryl group of the carbon numbers 6-60, a heterocyclic compound group of the carbon numbers 4-60, and a cyano group, respectively.  $m$  is 0 or 1. ]

[0022]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, polymers LED of this invention is explained in detail. the repeating unit shown by the formula (1) and a formula (2) as a structure of polymers LED of this invention -- \*\* -- the polymeric fluorescent substance included in fixed quantity is used for a luminous layer Between polymers LED, the anode, and the luminous layer which provided the electron transport layer between the negative pole and a luminous layer as polymers LED of this invention, Polymers LED etc. which provided the electron transport layer between polymers LED, the negative pole, and the luminous layer which provided the electron hole transporting bed, and provided the electron hole transporting bed in it between the anode and a luminous layer are mentioned.

[0023] For example, specifically, the following structures of a-d are illustrated.

a) The anode / luminous layer / negative pole b anode / electron hole transporting bed / luminous layer / negative pole c anode / luminous layer / electron transport layer / negative pole d anode / electron hole transporting bed / luminous layer / electron transport layer / negative pole (here, it is shown that each class adjoins and / is laminated.) It is below the same. A luminous layer is a layer which has a function which emits light, and is a layer in which an electron hole transporting bed has the function to convey an electron hole here, and an electron transport layer is a layer which has the function to convey an electron. An electron transport layer and an electron hole transporting bed are generically called a charge transport layer. A luminous layer, an electron hole transporting bed, and an electron transport layer may be used more than two-layer independently, respectively.

[0024] Generally what has the function to improve the electric charge injection efficiency from an electrode among the charge transport layers which adjoined the electrode and were provided, and has the effect of dropping the driver voltage of an element may be called especially an electric charge pouring layer (a hole injection layer, an electronic injection layer). Furthermore, for an improvement of the improvement in adhesion with an electrode, and electric charge pouring from an electrode, an electrode may be adjoined, and the aforementioned electric charge pouring layer or the insulating layer of 2 nm or less of thickness may be provided, and a thin buffer layer may be inserted in the interface of a charge transport layer or a luminous layer for the improvement in adhesion of an interface, mixed prevention, etc. About the turn of the layer to laminate, a number, and the thickness of each class, luminous efficiency and an element life can be taken into consideration, and it can use suitably.

[0025] In this invention, polymers LED which adjoined the negative pole and provided the electric charge pouring layer as polymers LED which provided the electric charge pouring layer (an electronic injection layer, a hole injection layer), and polymers LED which adjoined the anode and provided the electric charge pouring layer are mentioned. For example, specifically, the following structures of e-p are illustrated.

e) Anode / electric charge pouring layer / luminous layer / negative pole f anode / luminous layer / electric charge pouring layer / negative pole g anode / electric charge pouring layer / luminous layer / electric charge pouring layer / negative pole h anode / electric charge pouring layer / electron hole transporting bed / luminous layer / negative pole i anode / electron hole transporting bed / luminous layer / electric charge pouring layer / negative pole j anode / electric charge pouring layer / electron hole transporting bed / luminous layer/. Electric charge pouring layer / negative pole k anode / electric charge pouring layer / luminous layer / charge transport layer / negative pole l anode / luminous layer / electron transport layer / electric charge pouring layer / negative pole m anode / electric charge pouring layer / luminous layer / electron transport layer / electric charge pouring layer / negative pole n anode / electric charge pouring layer / electron hole transporting bed / luminous layer / charge transport layer / negative pole o anode / electron hole transporting bed/. A luminous layer / electron transport layer / electric charge pouring layer / negative pole p anode / electric charge pouring layer / electron hole transporting bed / luminous layer / electron transport layer / electric charge pouring layer / negative pole [0026] The layer which contains a conductive polymer as a concrete example of an electric charge pouring layer; It is provided between the anode and an electron hole transporting bed, The layer containing the material which has the ionization potential of the middle value of an anode material and the hole transporting material included in an electron hole transporting bed; it is provided between the negative pole and an electron transport layer, and the layer containing the material which has the electron affinity of the middle value of a cathode material and the electron transport material included in an electron transport layer are illustrated. In the case of the included layer, the above-mentioned electric charge pouring layer a conductive polymer the electrical conductivity of this conductive polymer, It is preferred that

more than  $10^{-5}$  S/cm is below  $10^3$ , in order to make the leakage current between emission pixels small, below  $10^2$  is [ more than  $10^{-5}$  S/cm ] more preferred, and below  $10^1$  is [ more than  $10^{-5}$  S/cm ] still more preferred. Usually, in order for below  $10^3$  to carry out [ more than  $10^{-5}$  S/cm ] the electrical conductivity of this conductive polymer, optimum dose of ion is doped to

this conductive polymer.

[0027]If the kind of ion to dope is a hole injection layer and they are an anion and an electronic injection layer, it is a cation. As an example of an anion, polystyrene sulfonate ion, alkylbenzene-sulfonic-acid ion, camphor sulfonic acid ion, etc. are illustrated, and a lithium ion, sodium ion, potassium ion, tetrabutyl ammonium ion, etc. are illustrated as an example of a cation. As thickness of an electric charge pouring layer, it is 1 nm – 100 nm, for example, and 2 nm – 50 nm are preferred.

[0028]What is necessary is just to choose suitably the material used for an electric charge pouring layer by a relation with the material of an electrode or the adjoining layer, Conductive polymers, such as poly aniline and its derivative, a polythiophene and its derivative, polyphenylene vinylene and its derivative, poly thienylene vinylene, and its derivative, metal phthalocyanines (copper phthalocyanine etc.), carbon, etc. are illustrated.

[0029]The insulating layer of 2 nm or less of thickness has a function which makes electric charge pouring easy. As a material of the above-mentioned insulating layer, metal fluoride, a metallic oxide, an organic insulating material, etc. are mentioned. Polymers LED which adjoined the negative pole and provided the insulating layer of 2 nm or less of thickness as polymers LED which provided the insulating layer of 2 nm or less of thickness, and polymers LED which adjoined the anode and provided the insulating layer of 2 nm or less of thickness are mentioned.

[0030]Concrete for example, the structure of following q-ab is illustrated.

q) The insulating layer / electron hole transporting bed / luminous layer / negative pole u anode / electron hole transporting bed / luminous layer of 2 nm or less of the insulating layer / negative pole t anode / thickness of 2 nm or less of the insulating layer / luminous layer / thickness of 2 nm or less of the insulating layer / negative pole s anode / thickness of 2 nm or less of the insulating layer / luminous layer / negative pole r anode / luminous layer / thickness of 2 nm or less of the anode / thickness. 2 nm of the insulating layer / negative pole y anode / thickness of 2 nm or less of the insulating layer / luminous layer / electron transport layer / negative pole x anode / luminous layer / electron transport layer / thickness of 2 nm or less of the insulating layer / negative pole w anode / thickness of 2 nm or less of the insulating layer / electron hole transporting bed / luminous layer / thickness of 2 nm or less of the insulating layer / negative pole v anode / thickness of 2 nm or less of /thickness. Insulating-layer [ of 2 nm or less of the insulating layer / negative pole ab anode / thickness of 2 nm or less of an insulating layer / electron hole transporting bed / luminous layer / electron transport layer / negative pole aa anode / electron hole transporting bed / luminous layer / electron transport layer / thickness of 2 nm or less of the insulating layer / negative pole z anode / thickness of 2 nm or less of the following insulating layer / luminous layer / electron transport layer / thickness ]/. The insulating layer/negative pole of 2 nm or less of an electron hole transporting bed / luminous layer / electron transport layer / thickness [0031]The polymeric fluorescent substance used for the luminous layer of polymers LED of this invention, One or more kinds of repeating units shown with said formula (1) and a following formula (2) are included, respectively, And the repeating unit shown by said formula (1) is less than more than 50 mol %99.9 mol % of all the repeating units, The repeating unit shown by said formula (2) is less than more than 0.1 mol % 50 mol % of all the repeating units, and the number average molecular weight of polystyrene conversion is a polymeric fluorescent substance which are  $10^3 - 10^8$ .

[0032]Although based also on the structure of this repeating unit, the sum total of the repeating unit shown by the formula (1) and a formula (2) is more than [ of all the repeating units ] 50.1 mol % at least, and it is more preferred that it is more than [ of all the repeating units ] 70 mol %.

[0033]This polymeric fluorescent substance is a range which does not spoil the characteristic, and may include repeating units other than the repeating unit shown by the formula (1) and a formula (2). The repeating unit shown by the formula (1) and a formula (2) and other repeating units may be connected in the unit of non-conjugate which has an ether group, an ester group, an amide group, an imido group, etc., and those disconjugation portions may be contained in the repeating unit.

[0034] $Ar_1$  of a formula (1) is a divalent heterocyclic compound group with which the number of



the carbon atoms contained in the allylene group or principal chain part which the number of the carbon atoms contained in a principal chain part becomes from 6-60 consists of 4-60, For example, the divalent aromatic-compounds group or its derivative group shown in the formula (5) or formula (20) of the U.S. Pat. No. 5759709 item gazette, Six or more things are illustrated for the number of carbon atoms contained in a principal chain part among a divalent heterocyclic compound group, its derivative group, or the basis obtained combining them. In these, a phenylene group, a biphenylene group, a naphthalenediyl group, an anthracen-9,10-diyl group, and a pyridine- 2,5-diyl group are preferred, and a phenylene group, a biphenylene group, and a naphthalenediyl group are still more preferred.

[0035]When the case where  $R_2$  of a formula (1) and  $R_3$  are substituents other than hydrogen or a cyano group is described, as an alkyl group of the carbon numbers 1-20, A methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, a pentyl group, a hexyl group, a heptyl group, an octyl group, a decyl group, a lauryl group, etc. are mentioned, and a methyl group, an ethyl group, a pentyl group, a hexyl group, a heptyl group, and an octyl group are preferred.

[0036]As an aryl group, they are a phenyl group,  $C_1 - C_{12}$  alkoxyphenyl group (it is shown that  $C_1 - C_{12}$  are the carbon numbers 1-12.). The following is also the same.  $C_1 - C_{12}$  alkylphenyl group, 1-naphthyl group, 2-naphthyl group, etc. are illustrated.

[0037]As a heterocyclic compound group, 2-thienyl group, 2-pyrrolyl group, 2-furil group, 2-, 3-, or 4-pyridyl group is illustrated.

[0038] $Ar_1$  of a formula (1) is shown by  $-X_1-R_1-X_2-$ , and has one or more substituents which combine with a principal chain skeleton at two places, and form a ring.  $X_1$  and  $X_2$  are combined with two carbon atoms in  $Ar_1$ , respectively, and these two carbon atoms adjoin mutually, or have sandwiched one carbon atom in between. Thus, by having combined with the comparatively near position, the improvement effect of the solubility by this substituent, and luminescence and the charge transport characteristic is expectable.

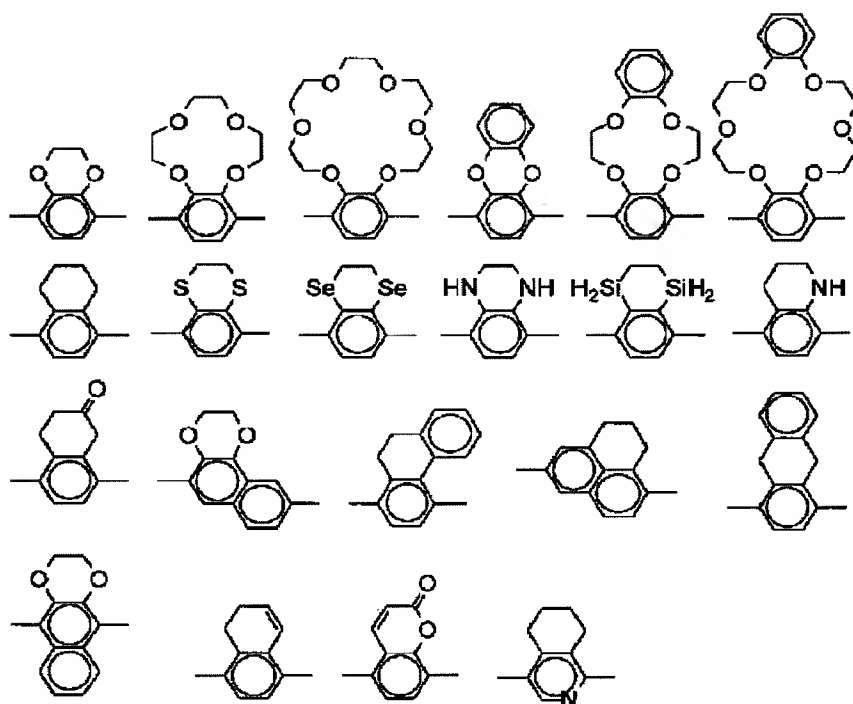
[0039]As an example of  $R_1$ , a part of alkylene group and alkylene group are O, S, Se, an amino group, an alkyl silyl group, a phenylene group,  $C_1 - C_{12}$  alkoxyphenyl group (it is shown that  $C_1 - C_{12}$  are the carbon numbers 1-12.). The following is also the same. The basis replaced by the basis chosen from the group which consists of  $C_1 - C_{12}$  alkylphenyl group, a thienylene group, and a pyridylene group is illustrated.

[0040]In the basis shown by this  $-X_1-R_1-X_2-$ , two or more hetero atoms other than a carbon atom do not connect continuously. The basis by which a part of alkylene group was replaced as an example of the basis containing a hetero atom by the basis as which it was chosen out of the group which it becomes from O, S, Se, an amino group, and an alkyl silyl group is illustrated.

[0041]More specifically, the basis shown below, the basis which the substituent attached to them, etc. are illustrated.

[0042]

[Formula 21]



[0043] As an example in case  $R_4 - R_{13}$  are not hydrogen, As an alkyl group, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, A pentyl group, a hexyl group, a heptyl group, an octyl group, an isoamyl group, and a 2-ethylhexyl group are illustrated, and they are a phenyl group,  $C_1 - C_{12}$  alkoxyphenyl group (it is shown that  $C_1 - C_{12}$  are the carbon numbers 1-12.) as an aryl group. The following is also the same. As  $C_1 - C_{12}$  alkylphenyl group, and a heterocyclic compound group, 2-thienyl group, 2-pyrrolyl group, 2-furil group, 2-, 3-, or 4-pyridyl group is illustrated.

[0044]  $Ar_1$  of a formula (1) may have one more or more substituents out of Motomochi to whom it is shown by  $-X_1-R_1-X_2-$ . Although there is no restriction in particular as this substituent, an alkyl group, an alkoxy group, an alkylthio group, an alkyl silyl group, an aryl group, an aryloxy group, a heterocyclic compound group, an aryl ethenyl group, etc. are illustrated.

[0045] As an alkyl group, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, They are illustrated by a pentyl group, a hexyl group, a heptyl group, an octyl group, an isoamyl group, and 2-ethylhexyl group, and as an alkoxy group, A methoxy group, an ethoxy basis, a propyloxy group, a butyloxy group, a pentyloxy group, They are illustrated by a hexyloxy group, a heptyloxy group, an octyloxy group, an isoamyl oxy group, and 2-ethylhexyloxy group, and as an alkylthio group, A methylthio group, an ethyl thio group, a propyl thio group, a butyl thio group, a pentyl thio group, A hexyl thio group, a heptyl thio group, an octylthio group, an isoamyl thio group, and a 2-ethylhexyl thio group are illustrated, and a trimethylsilyl group, a dimethyloctyl silyl group, etc. are mentioned as an alkyl silyl group.

[0046] As an aryl group, a phenyl group,  $C_1 - C_{12}$  alkoxyphenyl group,  $C_1 - C_{12}$  alkylphenyl group, 1-naphthyl group, 2-naphthyl group, etc. are illustrated.

[0047] As an aryloxy group, a phenoxy group,  $C_1 - C_{12}$  alkoxy phenoxy group,  $C_1 - C_{12}$  alkyl phenoxy group, a 1-naphthyloxy group, a 2-naphthyloxy group, etc. are illustrated.

[0048] As a heterocyclic compound group, 2-thienyl group, 2-pyrrolyl group, 2-furil group, 2-, 3-, or 4-pyridyl group is illustrated.

[0049] As an aryl ethenyl group, a phenylethenyl group,  $C_1 - C_{12}$  alkoxyphenyl ethenyl group,  $C_1 - C_{12}$  alkylphenyl ethenyl group, 1-naphthyl ethenyl group, 2-naphthyl ethenyl group, etc. are illustrated.

[0050]Although what is necessary is just to choose these substituents suitably in the range which does not spoil membrane formation nature and the charge transport characteristic, from a soluble viewpoint of a polymer material. When it has two or more substituents, it is preferred that they are not the same, and in the case of a substituent which has an alkyl chain, a substituent with branching or an annular substituent is more preferred than a thing of straight chain shape.

[0051]As  $Ar_2$  of a formula (2), the same thing as the above-mentioned  $Ar_1$  is illustrated.  $Ar_2$  does not need to have a substituent and may have one or more bases illustrated as a basis which it may have out of Motomochi to whom the above-mentioned  $Ar_1$  is shown by  $-X_1-R_1-X_2-$ . The same thing as what was illustrated to the above-mentioned  $R_2$  and  $R_3$  as  $R_{14}$  of a formula (2) and  $R_{15}$  is illustrated.

[0052]As for especially an end group of a polymeric fluorescent substance, although not limited, since a luminescent characteristic and a life when an element is used may fall if a polymerization activity group remains as it is, being protected by a stable basis is preferred. What has the conjugated bond which followed conjugate structure of a main chain is more preferred, for example, structure combined with an aryl group or a heterocyclic compound group via a vinylene group is illustrated. Specifically, a substituent of a statement, etc. are illustrated by \*\* 10 of JP,9-45478,A.

[0053]Especially as a synthetic method of this polymeric fluorescent substance, although not limited, when it has a vinylene group in a main chain, a method of a statement is mentioned, for example to JP,5-202355,A. Namely, a polymerization by a Wittig reaction of a dialdehyde compound and a diphosphonium salt compound, As a divinyl compound and a dihalogen compound, or a polymerization by a vinyl halogenated compound independent Heck reaction, A polymerization by the Horner-Wadsworth-Emmons method of a dialdehyde compound and a JI phosphite compound, Methods, such as a polycondensation by the dehydrohalogenation method of a compound for having two halogenation methyl groups, a polycondensation by a sulfonium salinity solution of a compound which has two sulfonium bases, and a polymerization by a Knoevenagel reaction of a dialdehyde compound and a JIASETO nitril compound, are illustrated.

[0054]In not having a vinylene group in a main chain, For example, a method of polymerizing with oxidizers, such as  $FeCl_3$ , from an applicable monomer, a method of carrying out oxidative polymerization electrochemically, a method of polymerizing by a Suzuki coupling reaction, or a method by disassembly of intermediate polymers which have a suitable leaving group is illustrated.

[0055]This polymeric fluorescent substance may be randomness, a block, or a graft copolymer, and may be polymers which have those interim structures, for example, a random copolymer which is tinged with block nature. From a viewpoint of obtaining a polymeric fluorescent substance with a high quantum yield of fluorescence, a random copolymer, and a block or a graft copolymer which is tinged with block nature is more preferred than a perfect random copolymer. A main chain has branching, and it is contained also when there are three or more end pieces.

[0056]Since this polymeric fluorescent substance uses luminescence from a thin film, what has fluorescence by a solid state is used suitably. When using this polymeric fluorescent substance also for a charge transport layer, what has moderate charge transport ability is used suitably. When using as an electric charge pouring layer, it is preferred to have a work function or electron affinity which can promote electric charge pouring from an electrode, and ion may be doped in order to make electric charge pouring easy.

[0057]As a good solvent to this polymeric fluorescent substance, chloroform, a methylene chloride, a dichloroethane, a tetrahydrofuran, toluene, xylene, mesitylene, a decalin, n-butylbenzene, etc. are illustrated. Although based also on structure and a molecular weight of a polymeric fluorescent substance, it can be made to usually dissolve in these solvents 0.1% of the weight or more.

[0058]Molecular weights of this polymeric fluorescent substance are  $10^3 - 10^8$  in polystyrene conversion, and those degrees of polymerization change also with repeated structure or its rate. from a point of membrane formation nature -- general -- the total number of repeated structure

-- desirable -- 10-20000 -- further -- desirable -- 15-10000 -- it is 20-5000 especially preferably.

[0059] Since the purity affects a luminescent characteristic when using these polymeric fluorescent substances as a luminescent material of polymers LED, it is preferred after composition to carry out purification processing of reprecipitation refining, judgment by chromatography, etc.

[0060] By using a polymeric fluorescent substance of such organic solvent fusibility in the case of polymers LED creation, When what is necessary is just for after-spreading desiccation to have removed a solvent for this solution when membranes were formed from a solution and a charge transporting material and a luminescent material are mixed, same technique can be applied, and it is dramatically advantageous on manufacture. As a method for film deposition from a solution, a spin coat method, casting method, The applying methods, such as the micro gravure coating method, the gravure coating method, the bar coat method, the roll coat method, the wire bar coat method, a dip coating method, a spray coating method, screen printing, flexo print processes, offset printing, and the ink jet printing method, can be used.

[0061] Although what is necessary is for an optimum value to change as thickness of a luminous layer with luminescent materials to be used, and just to choose so that it may become driver voltage and a value with moderate luminous efficiency, for example from 1 nm, it is 1 micrometer, and is 2 nm - 500 nm preferably, and they are 5 nm - 200 nm still more preferably.

[0062] Luminescent materials other than this polymeric fluorescent substance may be mixed and used for a luminous layer of polymers LED of this invention, for example. A publicly known thing can be used as this luminescent material. In a low molecular weight compound, for example A naphthalene derivative, anthracene, or its derivative, Perylene or its derivative, a poly methine system, a xanthene series, a coumarin series, Coloring matter, such as a cyanine system, 8-hydroxyquinoline or a metal complex of the derivative, aromatic amine, a tetraphenylcyclopentadiene, its derivative, tetraphenylbutadiene, or its derivative can be used. Specifically, it is usable in publicly known things, such as what is indicated, for example in JP,57-51781,A and a 59-194393 gazette.

[0063] When polymers LED of this invention has an electron hole transporting bed, this polymeric fluorescent substance may be used, and it may be used, mixing with this polymeric fluorescent substance and other hole transporting materials. Only hole transporting materials other than this polymeric fluorescent substance may be used. Although there is no restriction in particular, as a hole transporting material used A polyvinyl carbazole or its derivative, Polysilane or its derivative, a polysiloxane derivative that has aromatic amine in a side chain, A pyrazoline derivative, an arylamine derivative, a stilbene derivative, a triphenyl diamine derivative, Poly aniline or its derivative, a polythiophene or its derivative, poly (p-phenylenevinylene), its derivative, poly (2,5-thienylene vinylene), or its derivative is illustrated.

[0064] As this hole transporting material, specifically JP,63-70257,A, What is indicated in a 63-175860 gazette, JP,2-135359,A, a 2-135361 gazette, a 2-209988 gazette, a 3-37992 gazette, and a 3-152184 gazette is illustrated.

[0065] In these, as a hole transporting material used for an electron hole transporting bed, a polyvinyl carbazole or its derivative, A polysiloxane derivative which has an aromatic amine compound group in polysilane or its derivative, a side chain, or a main chain, Poly aniline or its derivative, a polythiophene, or its derivative, Polymers hole transporting materials, such as poly (p-phenylenevinylene), its derivative, poly (2,5-thienylene vinylene), or its derivative, are preferred. It is a polysiloxane derivative which has aromatic amine still more preferably in a polyvinyl carbazole or its derivative, polysilane or its derivative, a side chain, or a main chain. It is preferred to distribute a high polymer binder in the case of a low-molecular hole transporting material, and to use for it.

[0066] A polyvinyl carbazole or its derivative is obtained, for example from a vinyl monomer by cationic polymerization or a radical polymerization. As polysilane or its derivative, a compound given in the 89th volume of a chemical review (Chem.Rev.), 1359 pages (1989), and the British patent GB No. 2300196 public presentation specification etc. are illustrated. Although a synthesizing method can also use a method of a statement for these, especially the Kipping

method is used suitably.

[0067] That to which a polysiloxane or its derivative has the structure of the above-mentioned low molecule hole transporting material in a side chain or a main chain since there is almost no electron hole transportability in siloxane skeletal structure is used suitably. What has especially the aromatic amine of electron hole transportability in a side chain or a main chain is illustrated.

[0068] Although there is no restriction in a method of membrane formation of an electron hole transporting bed, in a low molecule hole transporting material, a method by membrane formation from a mixed solution with a high polymer binder is illustrated. In a polymers hole transporting material, a method by membrane formation from a solution is illustrated.

[0069] As a solvent used for membrane formation from a solution, if a hole transporting material is dissolved, there will be no restriction in particular. As this solvent, chlorine-based solvents, such as chloroform, a methylene chloride, and a dichloroethane, Ester solvent, such as ketone solvent, such as aromatic hydrocarbon system solvents, such as ether system solvents, such as a tetrahydrofuran, toluene, and xylene, acetone, and methyl ethyl ketone, ethyl acetate, butyl acetate, and ethyl Cellosolve acetate, is illustrated.

[0070] As a method for film deposition from a solution, a spin coat method from a solution, casting method, The applying methods, such as the micro gravure coating method, the gravure coating method, the bar coat method, the roll coat method, the wire bar coat method, a dip coating method, a spray coating method, screen printing, flexo print processes, offset printing, and the ink jet printing method, can be used.

[0071] What has absorption what does not check charge transport to a degree very much is preferred as a high polymer binder to mix, and not strong to visible light is used suitably. As this high polymer binder, polycarbonate, polyacrylate, polymethyl acrylate, polymethylmethacrylate, polystyrene, polyvinyl chloride, a polysiloxane, etc. are illustrated.

[0072] Although what is necessary is for an optimum value to change as thickness of an electron hole transporting bed with materials to be used, and just to choose so that it may become driver voltage and a value with moderate luminous efficiency, thickness which a pinhole does not generate at least is required, and if not much thick, driver voltage of an element becomes high and is not preferred. Therefore, for example as thickness of this success transporting bed, from 1 nm, it is 1 micrometer, and is 2 nm - 500 nm preferably, and they are 5 nm - 200 nm still more preferably.

[0073] When polymers LED of this invention has an electron transport layer, this polymer material may be used, and it may be used, mixing with electron transport materials other than this polymer material. Only electron transport materials other than this high molecular compound may be used. As an electron transport material used, can use a publicly known thing, and An oxadiazole derivative, Anthra quinodimethane or its derivative, benzoquinone, or its derivative, A naphthoquinone or its derivative, anthraquinone, or its derivative, A metal complex of tetracyano ANSURA quinodimethane or its derivative, a fluorenone derivative, diphenyldicyanoethylene or its derivative, a diphenoquinone derivative, 8-hydroxyquinoline, or its derivative, etc. are illustrated.

[0074] Specifically, what is indicated in JP,63-70257,A, a 63-175860 gazette, JP,2-135359,A, a 2-135361 gazette, a 2-209988 gazette, a 3-37992 gazette, and a 3-152184 gazette is illustrated.

[0075] Among these An oxadiazole derivative, benzoquinone, or its derivative, A metal complex of anthraquinone, its derivative, 8-hydroxyquinoline, or its derivative is preferred, 2-(4-biphenyl)-5-(4-t-buthylphenyl)-1,3,4-oxadiazole, benzoquinone, anthraquinone, and tris(eight quinolinol) aluminum are still more preferred.

[0076] Although there is no restriction in particular as a method of forming an electron transport layer, in a low molecule electron transport material, a method according [ a method by membrane formation from a vacuum deposition method, a solution, or a molten state from powder ] to membrane formation from a solution or a molten state is illustrated with a polymers electron transport material, respectively. A high polymer binder may be used together at the time of membrane formation from a solution or a molten state.

[0077] As a solvent used for membrane formation from a solution, if an electron transport material and/or a high polymer binder are dissolved, there will be no restriction in particular. As

this solvent, chlorine-based solvents, such as chloroform, a methylene chloride, and a dichloroethane, Ester solvent, such as ketone solvent, such as aromatic hydrocarbon system solvents, such as ether system solvents, such as a tetrahydrofuran, toluene, and xylene, acetone, and methyl ethyl ketone, ethyl acetate, butyl acetate, and ethyl Cellosolve acetate, is illustrated.

[0078]As a method for film deposition from a solution or a molten state, A spin coat method, casting method, the micro gravure coating method, the gravure coating method, The applying methods, such as the bar coat method, the roll coat method, the wire bar coat method, a dip coating method, a spray coating method, screen printing, flexo print processes, offset printing, and the ink jet printing method, can be used.

[0079]What has absorption what does not check charge transport to a degree very much is preferred as a high polymer binder to mix, and not strong to visible light is used suitably. As this high polymer binder, poly (N-vinylcarbazole), poly aniline, or its derivative, A polythiophene or its derivative, poly (p-phenylenevinylene), or its derivative, Poly (2,5-thienylene vinylene) or its derivative, polycarbonate, polyacrylate, polymethyl acrylate, polymethylmethacrylate, polystyrene, polyvinyl chloride, or a polysiloxane is illustrated.

[0080]Although what is necessary is for an optimum value to change as thickness of an electron transport layer with materials to be used, and just to choose so that it may become driver voltage and a value with moderate luminous efficiency, thickness which a pinhole does not generate at least is required, and if not much thick, driver voltage of an element becomes high and is not preferred. Therefore, for example as thickness of this electron transport layer, from 1 nm, it is 1 micrometer, and is 2 nm - 500 nm preferably, and they are 5 nm - 200 nm still more preferably.

[0081]In this invention, although it is preferred that the anode side is transparent or translucent, as a material of this anode, a conductive metal oxide film, a translucent metal thin film, etc. are used. Films (NESA etc.) specifically created using electrically conductive glass which consists of indium tin oxide (ITO), a zinc oxide (ZnO), tin oxide (SnO<sub>2</sub>), etc., gold and platinum, silver, copper, etc. are used, and ITO, ZnO, and SnO<sub>2</sub> are preferred. As a manufacturing method, a vacuum deposition method, sputtering process, the ion plating method, plating, etc. are mentioned. Organic transparent conducting films, such as poly aniline or its derivative, a polythiophene, or its derivative, may be used as this anode.

[0082]As a material of the negative pole used by polymers LED of this invention, a small material of a work function is preferred. For example, aluminum, indium, magnesium, calcium, lithium, A magnesium silver alloy, a magnesium indium alloy, a magnesium aluminum alloy, An indium silver alloy, a lithium aluminum alloy, a lithium Magnesium alloy, a lithium indium alloy, a calcium aluminum alloy, graphite, or intercalated graphite is used.

[0083]As a manufacturing method of the negative pole, a vacuum deposition method, sputtering process, the laminating method that bonds a metal thin film by thermo-compression, etc. are used. It may equip with a protective layer which protects this polymers LED after negative pole production. In order to use this polymers LED stably over a long period of time and to protect an element from the exterior, it is preferred to equip with a protective layer and/or a protective cover. As this protective layer, a high molecular compound, a metallic oxide, metal fluoride, metallic boride, etc. can be used. As a protective cover, a glass plate, a plastic sheet which performed low coefficient-of-water-permeability processing to the surface, etc. can be used, and a method of pasting this covering together to an element substrate and sealing it by thermal effect resin or photo-curing resin, is used suitably. If space is maintained using a spacer, it is easy for an element to prevent that of crack \*\*\*\*. If inertness gas like nitrogen or argon is enclosed with this space, oxidation of the negative pole can be prevented and it will become easy by installing driers, such as barium oxide, in this space further to control that moisture to which it stuck by a manufacturing process gives a damage to an element. It is [ among these ] preferred to take any one or more policies. What is necessary is just to arrange so that the anodes and the negative poles of surface state may overlap in order to obtain an element of surface state using polymers LED of this invention. What is necessary is just to form in pattern

state an electrode of either one of a method of installing a mask which provided a window of pattern state in the surface of a light emitting device of said surface state, a method of forming an organic layer of a nonluminescent part extremely thickly, and making it nonluminescent substantially, the anode or the negative pole and both, in order to obtain luminescence of pattern state. What is necessary is just to arrange so that the anode and the negative pole may be formed in stripe shape and it may intersect perpendicularly in order [ both ] to consider it as a dot-matrix element. A partial colored presentation and a multicolor display are attained by distinguishing by different color a polymeric fluorescent substance in which the luminescent color of two or more kinds differs with.

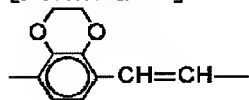
[0084]

[Example] Hereafter, in order to explain this invention still in detail, an example is shown, but this invention is not limited to these. Here, about the number average molecular weight, the number average molecular weight of polystyrene conversion was calculated with gel permeation chromatography (GPC) by using chloroform as a solvent.

[0085] The screw bromine methylation thing of synthetic >1 of the example 1 < polymeric fluorescent substance 1 and 4-benzodioxane was made to react to the inside of an N,N-dimethylformamide solvent, and triphenyl phosphine, and phosphonium salt was compounded. The phosphonium salt 2.96g, 0.4 g of isophthalaldehyde, and 0.23 g of 1-pyrene carboxyaldehyde which were obtained were dissolved in ethanol / toluene (1/1) mixed solvent 70g. Next, 25 ml of solutions which mixed 20 ml of ethyl alcohol with 5 ml of lithium methoxide methanol solution 12% were dropped at this phosphonium salt, and the ethanol / toluene mixed solution of aldehyde at the room temperature. Then, it was made to react at a room temperature for 5 hours.

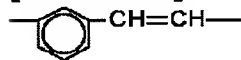
[0086] After adding 100 ml of ethanol, it allowed to stand at the room temperature overnight and the generated precipitate was collected. Next, this precipitate was washed by ethanol. Next, this precipitate was dissolved in toluene, ethanol was added to this and reprecipitation refining was carried out. Reprecipitation refining was performed twice. Reduced pressure drying of this was carried out, and the polymer 0.7g was obtained. The obtained polymer is called the polymeric fluorescent substance 1. From a monomer and a polymerization method, the polymeric fluorescent substance 1 is the structure in which the repeating unit of the following formula (3) and the formula (4) carried out copolymerization by turns, and mainly has a pyrenyl group in an end piece.

[Formula 22]



..... (3)

[Formula 23]



..... (4)

[0087] The number average molecular weight of polystyrene conversion of this polymeric fluorescent substance 1 was  $2 \times 10^3$ . About the structure of this polymeric fluorescent substance 1, the spectrum corresponding by  $^1\text{H-NMR}$  and an IR spectrum was acquired. The polymeric fluorescent substance 1 has very strong fluorescence.

Fluorescence peak wavelength was 488 nm in chloroform fluid, and was 526 nm in the thin film. The polymeric fluorescent substance 1 was able to be easily dissolved in organic solvents, such as toluene and chloroform.

[0088] Siloxane polymer containing aromatic amine was obtained by the same method as Example 2 of the <composition of polymers hole transporting material 1> European patent gazette No. 0893485. This is called the polymers hole transporting material 1. This polymers hole transporting material 1 was able to be easily dissolved in toluene.

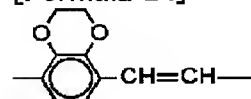
Membranes were formed by a thickness of 60 nm with the spin coat using the 2.0wt% toluene

solution which contains the polymers hole transporting material 1 and the polymeric fluorescent substance 1 in the glass substrate which attached the ITO film by a thickness of 150 nm by creation of an element, and a <evaluation> sputtering technique by the weight ratio of 8:2. Stoving of this was carried out for 5 minutes at 150 °C under the atmosphere. After drying this at 80 °C under decompression for 1 hour, 50 nm was vapor-deposited by having used the aluminum quinolinium complex as the electron transport layer, 50-nm vapor codeposition of aluminum and the lithium was further carried out as the negative pole (aluminum:Li=100:1 (weight ratio)), and polymers LED was produced. All the degrees of vacuum at the time of vacuum evaporation were  $1 - 8 \times 10^{-6}$  Torr(s). By impressing voltage, the obtained element emitted light that it is green and brightly. Luminosity was proportional to current density mostly, and luminous efficiency was about 2.6 cd/A.

[0089]The screw bromine methylation thing of synthetic >1 of the example 2< polymeric fluorescent substance 2 and 4-benzodioxane was made to react to the inside of an N,N-dimethylformamide solvent, and triphenyl phosphine, and phosphonium salt was compounded. The phosphonium salt 2.96g and 0.47 g of terephthalaldehyde which were obtained were dissolved in 100 ml of ethanol. Next, 25 ml of solutions which mixed 20 ml of ethyl alcohol with 5 ml of lithium methoxide methanol solution 12% were dropped at the ethanol mixture of this phosphonium salt and aldehyde at the room temperature. Then, it was made to react at a room temperature for 7 hours.

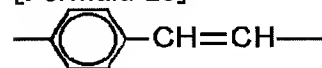
[0090]The generated precipitate was collected after allowing to stand at a room temperature overnight. Next, this precipitate was washed by ethanol. Next, this precipitate was dissolved in toluene, ethanol was added to this and reprecipitation refining was carried out. After washing the collected precipitate by ethanol, reduced pressure drying of this was carried out, and the polymer 0.5g was obtained. The obtained polymer is called the polymeric fluorescent substance 2. From a monomer and a polymerization method, the polymeric fluorescent substance 2 is the structure in which the repeating unit of the following formula (3) and the formula (5) carried out copolymerization by turns, and mainly has a pyrenyl group in an end piece.

[Formula 24]



..... (3)

[Formula 25]



..... (5)

[0091]The number average molecular weight of polystyrene conversion of this polymeric fluorescent substance 2 was  $2 \times 10^3$ . About the structure of this polymeric fluorescent substance 2, the spectrum corresponding by  $^1\text{H-NMR}$  and an IR spectrum was acquired. The polymer material 2 has very strong fluorescence.

Fluorescence peak wavelength was 500 nm in chloroform fluid, and was 526 nm in the thin film. The polymeric fluorescent substance 2 was able to be easily dissolved in organic solvents, such as toluene and chloroform.

Polymers LED can be created like Example 1 except using the polymer material 2 instead of creation of an element, and the <evaluation> polymer material 1, and the element obtained emits light brightly by impressing voltage.

[0092]

[Effect of the Invention]In this invention, the solubility to a solvent is high, and since a specific polymer material excellent in membrane formation nature is used, polymers LED of this invention is a low voltage and high luminous efficiency. Therefore, this polymers LED can be preferably used for devices, such as curved surface shape as a back light, a source of sheet-like light, a



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-306673

(P2000-306673A)

(43) 公開日 平成12年11月2日 (2000.11.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 8 G 61/00		C 0 8 G 61/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 57/00		C 0 8 L 57/00	4 J 0 3 2
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	A
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-113895

(22) 出願日 平成11年4月21日 (1999.4.21)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 土居 秀二

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 野口 公信

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外1名)

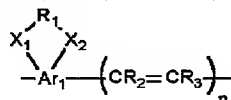
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】成膜性に優れ、発光特性の優れた高分子蛍光体を用いて、低電圧、高効率で駆動できる高分子LED。

【解決手段】少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、発光層を有する高分子発光素子において、該発光層が下記式(1)および下記式(2)で示される繰り返し単位をそれぞれ1種類以上含み、かつ下記式(1)で示される繰り返し単位が全繰り返し単位の50モル%~99.9モル%であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^6$ である高分子蛍光体を含む高分子LED。



..... (1)

[Ar<sub>1</sub>: アリーレン基または複素環化合物基。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>: O、S、アルキレン基複素環化合物基等。R<sub>1</sub>: X<sub>1</sub>と同様の基。R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>: 水素、アルキル基、複素環化合物基等。nは0または1]

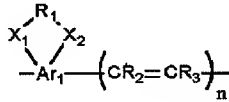
-Ar<sub>2</sub>-(CR<sub>4</sub>=CR<sub>5</sub>)<sub>m</sub>-... (2)

[Ar<sub>2</sub>: Ar<sub>1</sub>と同様の基、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>: R<sub>1</sub>と同様の基。mは0または1]

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、発光層を有する高分子発光素子において、該発光層が、下記式 (1) および下記式 (2) で示される繰り返し単位をそれぞれ 1 種類以上含み、かつ下記式 (1) で示される繰り返し単位が全繰り返し単位の 50 モル%以上 99.9 モル%以下であり、下記式 (2) で示される繰り返し単位が全繰り返し単位の 0.1 モル%以上 50 モル%以下であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が  $10^3 \sim 10^8$  である高分子蛍光体を含むことを特徴とする高分子発光素子。

## 【化 1】



..... (1)

〔式中、 $\text{Ar}_1$ は、主鎖部分に含まれる炭素原子の数が 6～60 からなるアリーレン基または主鎖部分に含まれる炭素原子の数が 4～60 からなる複素環化合物基である。ここで、該  $\text{Ar}_1$ は、 $\text{X}_1\text{—R}_1\text{—X}_2$ 以外の置換基として、炭素数 1～20 のアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基およびアルキルシリル基；炭素数 6～60 のアリール基およびアリールオキシ基；炭素数 4～60 の複素環化合物基；炭素数 8～60 のアリールエチニル基からなる群から選ばれた基を 1 つ以上有していてもよい。 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$ はそれぞれ独立に、O、S、Se、

## 【化 2】



## 【化 3】



## 【化 4】

【化 5】  $\text{—CR}_7 = \text{CR}_8\text{—}$ 、

炭素数 1～20 のアルキレン基、炭素数 6～60 のアリーレン基、および炭素数 4～60 の 2 価の複素環化合物基からなる群から選ばれる基を示す。 $\text{X}_1$ と $\text{X}_2$ は、 $\text{Ar}_1$ 中の 2 つの炭素原子にそれぞれ結合しており、それら 2 つの炭素原子は互いに隣接しているか、または間に 1 個の炭素原子を挟んでいる。 $\text{R}_1$ は、O、S、Se

## 【化 6】



## 【化 7】



## 【化 8】

【化 9】  $\text{—CR}_{12} = \text{CR}_{13}\text{—}$ 、

炭素数 1～20 のアルキレン基、炭素数 6～60 のアリーレン基、および炭素数 4～60 の 2 価の複素環化合物基からなる群から選ばれる基を 1 つ以上連結した基を示す。ただし、 $\text{X}_1\text{—R}_1\text{—X}_2$ において、炭素原子以外のヘテロ原子が 2 個以上連続して連結することはない。 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ は、それぞれ独立に水素、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～60 のアリール基、炭素数 4～60 の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。 $\text{R}_4 \sim \text{R}_{13}$ は、それぞれ独立に水素、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～60 のアリール基、炭素数 4～60 の複素環化合物基からなる群から選ばれる基を示す。 $n$ は 0 または 1 である。]

## 【化 10】

$\text{—Ar}_2\text{—}(\text{CR}_{14} = \text{CR}_{15})_m\text{—} \dots \dots (2)$

〔ここで  $\text{Ar}_2$ は、主鎖部分に含まれる炭素原子の数が 6～60 からなるアリーレン基または主鎖部分に含まれる炭素原子の数が 4～60 からなる 2 価の複素環化合物基である。 $\text{Ar}_2$ は、式 (1) の  $\text{X}_1\text{—R}_1\text{—X}_2$ で示される置換基を有していない。 $\text{R}_{14}$ 、 $\text{R}_{15}$ は、それぞれ独立に、水素、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～60 のアリール基、炭素数 4～60 の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。 $m$ は 0 または 1 である。]

【請求項 2】 少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して導電性高分子からなる層を設けたことを特徴とする請求項 1 記載の高分子発光素子。

【請求項 3】 少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けたことを特徴とする請求項 1 記載の高分子発光素子。

【請求項 4】 陰極と発光層との間に、電子輸送層を設けたことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の高分子発光素子。

【請求項 5】 陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けたことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の高

分子発光素子。

【請求項6】陰極と発光層との間に、電子輸送層、および陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けたことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の高分子発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子蛍光体を含む発光層を有する高分子発光素子（以下、高分子LEDということがある。）に関する。

【0002】

【従来の技術】無機蛍光体を発光材料として用いた無機エレクトロルミネッセンス素子（以下、無機EL素子ということがある。）は、例えばバックライトとしての面状光源やフラットパネルディスプレイ等の表示装置に用いられているが、発光させるのに高電圧の交流が必要であった。

【0003】近年、有機蛍光色素を発光層とし、これと電子写真の感光体等に用いられている有機電荷輸送化合物とを積層した二層構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子（以下有機EL素子ということがある。）が報告されている（特開昭59-194393号公報）。有機EL素子は、無機EL素子に比べ、低電圧駆動、高輝度に加えて多数の色の発光が容易に得られるという特徴があることから素子構造や有機蛍光色素、有機電荷輸送化合物について多くの試みが報告されている。

〔ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（Jpn. J. Appl. Phys.）第27巻、L269頁（1988年）〕、〔ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（J. Appl. Phys.）第65巻、3610頁（1989年）〕。

【0004】また、主に低分子の有機化合物を用いる有機EL素子とは別に、高分子量の発光材料を用いる高分子LEDについては、WO9013148号公開明細書、特開平3-244630号公報、アプライド・フィジックス・レターズ（Appl. Phys. Lett.）第58巻、1982頁（1991年）などで提案されており、またWO9013148号公開明細書の実施例には、可溶性前駆体を電極上に成膜し、熱処理を行うことにより共役系高分子に変換されたポリ（p-フェニレンビニレン）薄膜が得られることおよびそれを用いた素子が開示されている。

【0005】さらに、特開平3-244630号公報には、それ自身が溶媒に可溶であり、熱処理が不要であるという特徴を有する共役系高分子が例示されている。アプライド・フィジックス・レターズ（Appl. Phys. Lett.）第58巻、1982頁（1991年）にも、溶媒に可溶な高分子発光材料およびそれを用いて作成した高分子LEDが記載されている。

【0006】高分子LEDは、塗布により容易に有機層

を製膜することができるので、低分子蛍光体を蒸着する場合と比較して、大面積化や低コスト化に有利であり、高分子であることから膜の機械的強度も優れていると考えられる。

【0007】従来、これら高分子LEDに用いられる高分子蛍光体としては、上記ポリ（p-フェニレンビニレン）以外にも、ポリフルオレン（ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（Jpn. J. Appl. Phys.）第30巻、L1941頁（1991年））、ポリパラフェニレン誘導体（アドバンスト・マテリアルズ（Adv. Mater.）第4巻、36頁（1992年））などが報告されている。

【0008】このように高分子LEDにおいて、溶解性が良くて成膜性に優れ、発光特性または電荷輸送特性などの優れた高分子材料が求められていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、成膜性に優れ、かつ発光特性の優れた高分子蛍光体を用いて、低電圧、高効率で駆動できる高分子LEDを提供することにある。

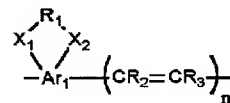
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、このような事情をみて鋭意検討した結果、特定の繰返し単位を有する高分子蛍光体を用いることにより、低電圧、高効率で駆動できる高分子LEDが得られることを見出し、本発明に至った。

【0011】すなわち本発明は、少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、発光層を有する高分子発光素子において、該発光層が下記式（1）および下記式（2）で示される繰返し単位をそれぞれ1種類以上含み、かつ下記式（1）で示される繰返し単位が全繰返し単位の50モル%以上99.9モル%以下であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^6$ である高分子蛍光体を含む高分子LEDに係るものである。

【0012】

【化11】



..... (1)

【式中、Ar<sub>1</sub>は、主鎖部分に含まれる炭素原子の数が6～60からなるアリーレン基または主鎖部分に含まれる炭素原子の数が4～60からなる複素環化合物基である。ここで、該Ar<sub>1</sub>は、X<sub>1</sub>—R<sub>1</sub>—X<sub>2</sub>以外の置換基として、炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基およびアルキルシリル基；炭素数6～60のアリール基およびアリールオキシ基；炭素数4～60の複素環化合物基；炭素数8～60のアリールエチニル

基からなる群から選ばれた基を1つ以上有していてもよい。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>はそれぞれ独立に、O、S、Se、

【0013】

【化12】



【0014】

【化13】



【0015】

【化14】



【0016】

【化15】 $-\text{CR}_7=\text{CR}_8-$ 、

炭素数1～20のアルキレン基、炭素数6～60のアリーレン基、または炭素数4～60の2価の複素環化合物基からなる群から選ばれる基を示す。X<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>はA<sub>r1</sub>中の2つの炭素原子にそれぞれ結合しており、それら2つの炭素原子は互いに隣接しているか、または間に1個の炭素原子を挟んでいる。R<sub>1</sub>は、O、S、Se、

【0017】

【化16】



【0018】

【化17】



【0019】

【化18】



【0020】

【化19】 $-\text{CR}_{12}=\text{CR}_{13}-$ 、

炭素数1～20のアルキレン基、炭素数6～60のアリーレン基、または炭素数4～60の2価の複素環化合物

基からなる群から選ばれる基を1つ以上連結した基を示す。ただし、X<sub>1</sub>-R<sub>1</sub>-X<sub>2</sub>において、炭素原子以外のヘテロ原子が2個以上連続して連結することはない。R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は、それぞれ独立に水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～60のアリール基、炭素数4～60の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。R<sub>4</sub>～R<sub>13</sub>は、それぞれ独立に水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～60のアリール基、炭素数4～60の複素環化合物基からなる群から選ばれる基を示す。nは0または1である。]

【0021】

【化20】

$-\text{Ar}_2-(\text{CR}_{14}=\text{CR}_{15})_m-$  (2)

【ここでAr<sub>2</sub>は、主鎖部分に含まれる炭素原子の数が6～60からなるアリーレン基または主鎖部分に含まれる炭素原子の数が4～60からなる2価の複素環化合物基である。Ar<sub>2</sub>は、式(1)のX<sub>1</sub>-R<sub>1</sub>-X<sub>2</sub>で示される置換基を有していない。R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>は、それぞれ独立に、水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～60のアリール基、炭素数4～60の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。mは0または1である。]

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の高分子LEDについて詳細に説明する。本発明の高分子LEDの構造としては、式(1)および式(2)で示される繰り返し単位を所定量含む高分子蛍光体を発光層に用いることを特徴とする。また、本発明の高分子LEDとしては、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設けた高分子LED、陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED等が挙げられる。

【0023】例えば、具体的には、以下のa)～d)の構造が例示される。

- a) 陽極／発光層／陰極
- b) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
- c) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- d) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(ここで、／は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

ここで、発光層とは、発光する機能を有する層であり、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層である。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてもよい。

【0024】また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷

注入層（正孔注入層、電子注入層）と一般に呼ばれることがある。さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ層を挿入してもよい。また、積層する層の順番や数、および各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

【0025】本発明において、電荷注入層（電子注入層、正孔注入層）を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LED、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LEDが挙げられる。例えば、具体的には、以下のe)～p)の構造が例示される。

- e) 陽極／電荷注入層／発光層／陰極
- f) 陽極／発光層／電荷注入層／陰極
- g) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷注入層／陰極
- h) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／陰極
- i) 陽極／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- j) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- k) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷輸送層／陰極
- l) 陽極／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- m) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- n) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷輸送層／陰極
- o) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- p) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

【0026】電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層；陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層；陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 $10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上 $10^3$ 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 $10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上 $10^2$ 以下がより好ましく、 $10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上 $10^1$ 以下がさらに好ましい。通常は該導電性高分子の電気伝導度を $10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上 $10^0$ 以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドーブする。

【0027】ドーブするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、

アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。電荷注入層の膜厚としては、例えば1 nm～100 nmであり、2 nm～50 nmが好ましい。

【0028】電荷注入層に用いる材料は、電極と隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。

【0029】膜厚 2 nm 以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子LED、陽極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子LEDが挙げられる。

【0030】具体的には、例えば、以下のq)～ab)の構造が例示される。

- q) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／陰極
- r) 陽極／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- s) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- t) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／陰極
- u) 陽極／正孔輸送層／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- v) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- w) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／陰極
- x) 陽極／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- y) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- z) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- aa) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- ab) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極

【0031】本発明の高分子LEDの発光層に用いる高分子蛍光体は、前記式(1)および下記式(2)で示される繰返し単位をそれぞれ1種類以上含み、かつ前記式(1)で示される繰返し単位が全繰返し単位の50モル%以上99.9モル%以下であり、前記式(2)で示される繰返し単位が全繰返し単位の0.1モル

%以上50モル%以下であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^6$ である高分子蛍光体である。

【0032】該繰り返し単位の構造にもよるが、式

(1) および式 (2) で示される繰り返し単位の合計は、少なくとも全繰り返し単位の50、1モル%以上であり、全繰り返し単位の70モル%以上であることがより好ましい。

【0033】該高分子蛍光体は、特性を損なわない範囲で、式 (1) および式 (2) で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。また、式 (1) および式 (2) で示される繰り返し単位や他の繰り返し単位が、エーテル基、エステル基、アミド基、イミド基などを有する非共役の単位で連結されていてもよいし、繰り返し単位にそれらの非共役部分が含まれていてもよい。

【0034】式 (1) の $A_{r1}$ は、主鎖部分に含まれる炭素原子の数が6~60からなるアリーレン基または主鎖部分に含まれる炭素原子の数が4~60からなる2価の複素環化合物基であり、例えば米国特許5759709号公報の式 (5) または式 (20) に示された2価の芳香族化合物基もしくはその誘導体基、2価の複素環化合物基もしくはその誘導体基、またはそれらを組み合わせて得られる基などのうち主鎖部分に含まれる炭素原子数が6個以上のものが例示される。これらの中で、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセン-9, 10-ジイル基、ピリジン-2, 5-ジイル基が好ましく、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフタレンジイル基がさらに好ましい。

【0035】式 (1) の $R_2$ 、 $R_3$ が水素またはシアノ基以外の置換基である場合について述べると、炭素数1~20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、メチル基、エチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘ

プチル基、オクチル基が好ましい。

【0036】アリーレン基としては、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基 ( $C_1 \sim C_{12}$ は、炭素数1~12であることを示す。以下も同様である。)、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示される。

【0037】複素環化合物基としては、2-チエニル基、2-ピロリル基、2-フリル基、2-, 3-または4-ピリジル基などが例示される。

【0038】式 (1) の $A_{r1}$ は、 $-X_1-R_1-X_2-$ で示され、主鎖骨格と2カ所で結合して環を形成する置換基を1つ以上有する。 $X_1$ と $X_2$ は、 $A_{r1}$ 中の2つの炭素原子にそれぞれ結合しており、それら2つの炭素原子は互いに隣接しているか、または間に1個の炭素原子を挟んでいる。このように比較的近い位置に結合していることにより、該置換基による溶解性、発光や電荷輸送特性の改善効果を期待できる。

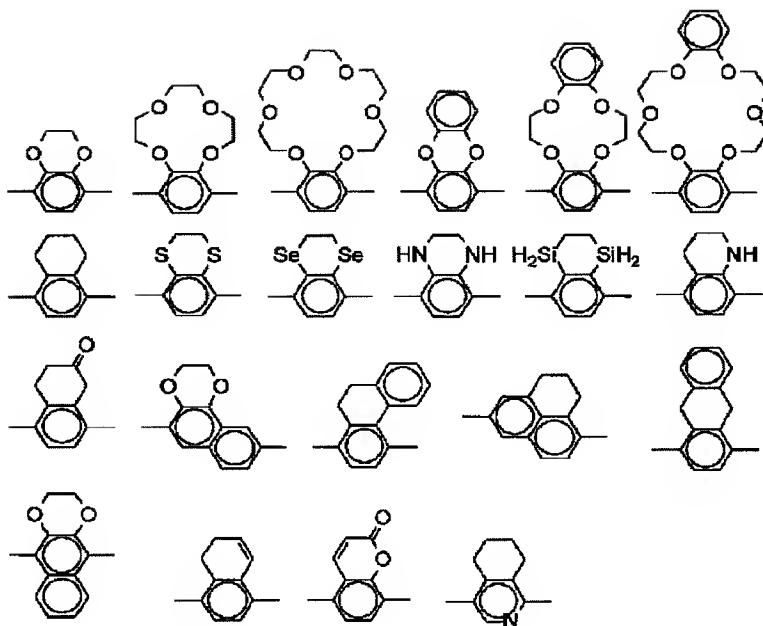
【0039】 $R_1$ の例としては、アルキレン基、アルキレン基の一部が、O、S、Se、アミノ基、アルキルシリル基、フェニレン基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基 ( $C_1 \sim C_{12}$ は、炭素数1~12であることを示す。以下も同様である。)、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、チエニレン基、ピリジレン基からなる群から選ばれた基で置換された基が例示される。

【0040】該 $-X_1-R_1-X_2-$ で示される基において、炭素原子以外のヘテロ原子が2個以上連続して連結することはない。ヘテロ原子を含む基の例としては、アルキレン基の一部が、O、S、Se、アミノ基、アルキルシリル基からなる群から選ばれた基で置換された基が例示される。

【0041】より具体的には、下記に示される基、およびそれらに置換基がついた基などが例示される。

【0042】

【化21】



【0043】 $R_1 \sim R_{13}$ が水素でない場合の例としては、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソアミル基、2-エチルヘキシル基が例示され、アリール基としては、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基（ $C_1 \sim C_{12}$ は、炭素数1～12であることを示す。以下も同様である。）、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、複素環化合物基としては、2-チエニル基、2-ピロリル基、2-フリル基、2-、3-または4-ピリジル基などが例示される。

【0044】式(1)の $A_{r1}$ は、 $-X_1-R_1-X_2-$ で示される基以外にさらに1つ以上の置換基を有していてもよく、該置換基としては特に制限はないが、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、複素環化合物基、アリールエテニル基などが例示される。

【0045】アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソアミル基、2-エチルヘキシル基が例示され、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、イソアミルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基が例示され、アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、イソアミルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基が例示され、アルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、ジメチルオクチルシリル基などが挙げられる。

【0046】アリール基としては、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示される。

【0047】アリールオキシ基としては、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基などが例示される。

【0048】複素環化合物基としては、2-チエニル基、2-ピロリル基、2-フリル基、2-、3-または4-ピリジル基などが例示される。

【0049】アリールエテニル基としては、フェニルエテニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルエテニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルエテニル基、1-ナフチルエテニル基、2-ナフチルエテニル基などが例示される。

【0050】これらの置換基は、成膜性と電荷輸送特性を損なわない範囲で適宜選択すればよいが、高分子材料の溶解性の観点からは、2つ以上の置換基を有する場合はそれらが同一でないことが好ましく、また、アルキル鎖を有する置換基の場合には、直鎖状のものよりは分岐のある置換基または環状の置換基がより好ましい。

【0051】式(2)の $A_{r2}$ としては、上記 $A_{r1}$ と同じものが例示される。 $A_{r2}$ は、置換基を有していてもよいし、上記 $A_{r1}$ において $-X_1-R_1-X_2-$ で示される基以外に有してもよい基として例示された基を、1つ以上有していてもよい。式(2)の $R_{14}$ 、 $R_{15}$ としては、上記 $R_2$ 、 $R_3$ に対して例示されたものと同じものが例示される。

【0052】また、高分子蛍光体の末端基は、特に限定

されないが、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるので、安定な基で保護されていることが好ましい。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものがより好ましく、例えば、ビニレン基を介してアリール基または複素環化合物基と結合している構造が例示される。具体的には、特開平9-45478号公報の化10に記載の置換基等が例示される。

【0053】該高分子蛍光体の合成法としては、特に限定されないが、主鎖にビニレン基を有する場合には、例えば特開平5-202355号公報に記載の方法が挙げられる。すなわち、ジアルデヒド化合物とジホスホニウム塩化合物とのWittig反応による重合、ジビニル化合物とジハロゲン化合物とのもしくはビニルハロゲン化合物単独でのHeck反応による重合、ジアルデヒド化合物とジ亜磷酸エステル化合物とのHorner-Wadsworth-Emmons法による重合、ハロゲン化メチル基を2つ有する化合物の脱ハロゲン化水素法による重縮合、スルホニウム塩基を2つ有する化合物のスルホニウム塩分解法による重縮合、ジアルデヒド化合物とジアセトニトリル化合物とのKnoevenage 1反応による重合などの方法が例示される。

【0054】また、主鎖にビニレン基を有しない場合には、例えば該当するモノマーからFeCl<sub>3</sub>等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、Suzukiカップリング反応により重合する方法、あるいは適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。

【0055】なお、該高分子蛍光体は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い高分子蛍光体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある場合も含まれる。

【0056】該高分子蛍光体は、薄膜からの発光を利用するので、固体状態で発光を有するものが好適に用いられる。また、該高分子蛍光体を電荷輸送層にも用いる場合には、適度な電荷輸送能を有するものが好適に用いられる。さらに、電荷注入層として用いる場合には、電極からの電荷注入を促進できるような仕事関数または電子親和力を有することが好ましく、電荷注入を容易にするために、イオンのドーピングを行ってもよい。

【0057】該高分子蛍光体に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、デカリン、*n*-ブチルベンゼンなどが例示される。高分子蛍光体の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

【0058】該高分子蛍光体は、分子量がポリスチレン換算で $10^3 \sim 10^6$ であり、それらの重合度は、繰り返し構造やその割合によっても変わる。成膜性の点から一般には繰り返し構造の合計数が、好ましくは10~20000、さらに好ましくは15~10000、特に好ましくは20~5000である。

【0059】これらの高分子蛍光体を高分子LEDの発光材料として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、合成後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化処理をすることが好ましい。

【0060】高分子LED作成の際に、これらの有機溶媒可溶性の高分子蛍光体を用いることにより、溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけでよく、また電荷輸送材料や発光材料を混合した場合においても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利である。溶液からの成膜方法としては、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0061】発光層の膜厚としては、用いる発光材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば1nmから1 $\mu$ mであり、好ましくは2nm~500nmであり、さらに好ましくは5nm~200nmである。

【0062】本発明の高分子LEDの発光層には、例えば該高分子蛍光体以外の発光材料を混合して使用してもよい。該発光材料としては、公知のものが使用できる。低分子化合物では、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサントゲン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルプタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。具体的には、例えば特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

【0063】本発明の高分子LEDが正孔輸送層を有する場合、該高分子蛍光体を使用してもよいし、該高分子蛍光体と他の正孔輸送材料と混合して使用してもよい。また、該高分子蛍光体以外の正孔輸送材料のみを使用してもよい。使用される正孔輸送材料としては、特に制限はないが、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、



ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ（*p*-フェニレンビニレン）もしくはその誘導体、またはポリ（2,5-チエニレンビニレン）もしくはその誘導体が例示される。

【0064】具体的には、該正孔輸送材料として、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0065】これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送材料として、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ（*p*-フェニレンビニレン）もしくはその誘導体、またはポリ（2,5-チエニレンビニレン）もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。低分子の正孔輸送材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

【0066】ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合またはラジカル重合によって得られる。ポリシランもしくはその誘導体としては、ケミカル・レビュー（Chem. Rev.）第89巻、1359頁（1989年）、英国特許GB2300196号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を用いることができるが、特にキッピング法が好適に用いられる。

【0067】ポリシロキサンもしくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖または主鎖に上記低分子正孔輸送材料の構造を有するものが好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖または主鎖に有するものが例示される。

【0068】正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

【0069】溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0070】溶液からの成膜方法としては、溶液からの

スピンコート法、キャストリング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0071】混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強いものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

【0072】正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、例えば該成功輸送層の膜厚としては1nmから1μmであり、好ましくは2nm～500nmであり、さらに好ましくは5nm～200nmである。

【0073】本発明の高分子LEDが電子輸送層を有する場合、該高分子材料を使用してもよいし、該高分子材料以外の電子輸送材料と混合して使用してもよい。また、該高分子化合物以外の電子輸送材料のみを使用してもよい。使用される電子輸送材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノロンもしくはその誘導体、ナフトキノロンもしくはその誘導体、アントラキノロンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノロン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体等が例示される。

【0074】具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0075】これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノロンもしくはその誘導体、アントラキノロンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体が好ましく、2-（4-ビフェニル）-5-（4-*t*-ブチルフェニル）-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノロン、アントラキノロン、トリス（8-キノリノール）アルミニウムがさらに好ましい。

【0076】電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送材料では、粉末からの真空蒸着法、または溶液もしくは熔融状態からの成膜による方法

が、高分子電子輸送材料では溶液または熔融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液または熔融状態からの成膜時には、高分子バインダーを併用してもよい。

【0077】溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料および／または高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0078】溶液または熔融状態からの成膜方法としては、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、パーコート法、ロールコート法、ワイヤーパーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0079】混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収が強いものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ(N-ビニルカルbazol)、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、またはポリシロキサンなどが例示される。

【0080】電子輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、例えば該電子輸送層の膜厚としては、1 nmから1 μmであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

【0081】本発明において、陽極側が透明または半透明であることが好ましいが、該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、インジウム・スズ・オキサイド(ITO)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜(NESAなど)や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、ZnO、SnO<sub>2</sub>が好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘

導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

【0082】本発明の高分子LEDで用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、アルミニウム、インジウム、マグネシウム、カルシウム、リチウム、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金、グラファイトまたはグラファイト層間化合物等が用いられる。

【0083】陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。陰極作製後、該高分子LEDを保護する保護層を装着していてもよい。該高分子LEDを長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層および／または保護カバーを装着することが好ましい。該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水性処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スペーサーを用いて空間を維持すれば、素子がキズつくのを防ぐことが容易である。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができ、さらに酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子にダメージを与えるのを抑制することが容易となる。これらのうち、いずれか1つ以上の方策をとることが好ましい。本発明の高分子LEDを用いて面状の素子を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極または陰極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成すればよい。更に、ドットマトリクス素子とするためには、陽極と陰極をともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる高分子蛍光体を塗り分けることにより、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。

#### 【0084】

【実施例】以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。ここで、数平均分子量については、クロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算の数平均分子量を求めた。

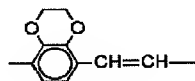
#### 【0085】実施例 I

<高分子蛍光体1の合成> 1、4-ベンゾジオキサンの

ビスプロロメチル化物をN, N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成した。得られたホスホニウム塩2.96gとイソフタルアルデヒド0.4gと1-ピレンカルボキシアルデヒド0.23gとを、エタノール/トルエン(1/1)混合溶媒70gに溶解させた。次に、このホスホニウム塩とアルデヒドのエタノール/トルエン混合溶液に、12%リチウムメトキシドメタノール溶液5mlとエチルアルコール20mlとを混合した溶液25mlを、室温で滴下した。引き続き、室温で5時間反応させた。

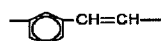
【0086】エタノール100mlを添加した後、一夜室温で放置し、生成した沈殿を回収した。次に、この沈殿をエタノールで洗浄した。次に、この沈殿をトルエンに溶解し、これにエタノールを加えて再沈精製した。再沈精製は2回行った。これを減圧乾燥して、重合体0.7gを得た。得られた重合体を高分子蛍光体1と呼ぶ。高分子蛍光体1は、モノマーと重合方法より、下記式(3)と式(4)の繰り返し単位が交互に共重合した構造で、末端部に主にピレニル基を有する。

【化22】



..... (3)

【化23】



..... (4)

【0087】該高分子蛍光体1のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $2 \times 10^3$ であった。該高分子蛍光体1の構造については $^1\text{H-NMR}$ 、IRスペクトルで相当するスペクトルを得た。高分子蛍光体1は、非常に強い蛍光を有しており、蛍光ピーク波長は、クロロホルム溶液では488nm、薄膜では526nmであった。また、高分子蛍光体1は、トルエン、クロロホルム等の有機溶媒に容易に溶解させることができた。

【0088】＜高分子正孔輸送材料1の合成＞欧州特許公報0893485号の実施例2と同じ方法で、芳香族アミンを含むシロキサンポリマーを得た。これを高分子正孔輸送材料1と呼ぶ。該高分子正孔輸送材料1は、トルエンに容易に溶解させることができた。

＜素子の作成および評価＞スパッタ法により150nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、高分子正孔輸送材料1と高分子蛍光体1とを8:2の重量比で含む2.0wt%トルエン溶液を用いてスピコートにより60nmの厚みで成膜した。これを大気下150℃で5分間加熱乾燥した。さらに、これを減圧下80℃で1時間乾燥した後、アルミニウムキノリニウム錯体を電子輸

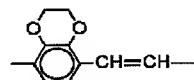
送層として50nm蒸着し、さらに陰極として、アルミニウムとリチウムを50nm共蒸着して(A1:Li=100:1(重量比))、高分子LEDを作製した。蒸着のときの真空度は、すべて $1 \sim 8 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ であった。得られた素子は電圧を印加することにより、緑色で明るく発光した。輝度は電流密度にほぼ比例しており、発光効率は約2.6cd/Aであった。

【0089】実施例2

＜高分子蛍光体2の合成＞1、4-ベンゾジオキサンのビスプロロメチル化物をN, N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成した。得られたホスホニウム塩2.96gとテレフタルアルデヒド0.47gとを、エタノール100mlに溶解させた。次に、このホスホニウム塩とアルデヒドのエタノール混合液に、12%リチウムメトキシドメタノール溶液5mlとエチルアルコール20mlとを混合した溶液25mlを、室温で滴下した。引き続き、室温で7時間反応させた。

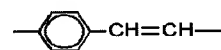
【0090】一夜室温で放置した後、生成した沈殿を回収した。次に、この沈殿をエタノールで洗浄した。次に、この沈殿をトルエンに溶解し、これにエタノールを加えて再沈精製した。回収した沈殿をエタノールで洗浄した後、これを減圧乾燥して、重合体0.5gを得た。得られた重合体を高分子蛍光体2と呼ぶ。高分子蛍光体2は、モノマーと重合方法より、下記式(3)と式(5)の繰り返し単位が交互に共重合した構造で、末端部に主にピレニル基を有する。

【化24】



..... (3)

【化25】



..... (5)

【0091】該高分子蛍光体2のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $2 \times 10^3$ であった。該高分子蛍光体2の構造については $^1\text{H-NMR}$ 、IRスペクトルで相当するスペクトルを得た。高分子材料2は、非常に強い蛍光を有しており、蛍光ピーク波長は、クロロホルム溶液では500nm、薄膜では526nmであった。また、高分子蛍光体2は、トルエン、クロロホルム等の有機溶媒に容易に溶解させることができた。

＜素子の作成および評価＞高分子材料1の代わりに高分子材料2を用いる以外は実施例1と同様にして、高分子LEDが作成でき、得られる素子は電圧を印加することにより、明るく発光する。

## 【0092】

【発明の効果】本発明において、溶媒への溶解性が高く、成膜性が優れている特定の高分子材料を用いるので、本発明の高分子LEDは低電圧、高発光効率であ

る。したがって、該高分子LEDは、バックライトとしての曲面状や面状光源、フラットパネルディスプレイ等の装置に好ましく使用できる。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード (参考)

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

B

Z

F ターム (参考) 3K007 AB03 AB06 BA06 CA01 CB01

DA00 DB03 EB00 FA01

4J002 BC011 BQ001 FD206 GQ00

4J032 BA01 BA02 BA07 BA17 BB03

BB06 BB09 BC01 BD07 CG03

CG08